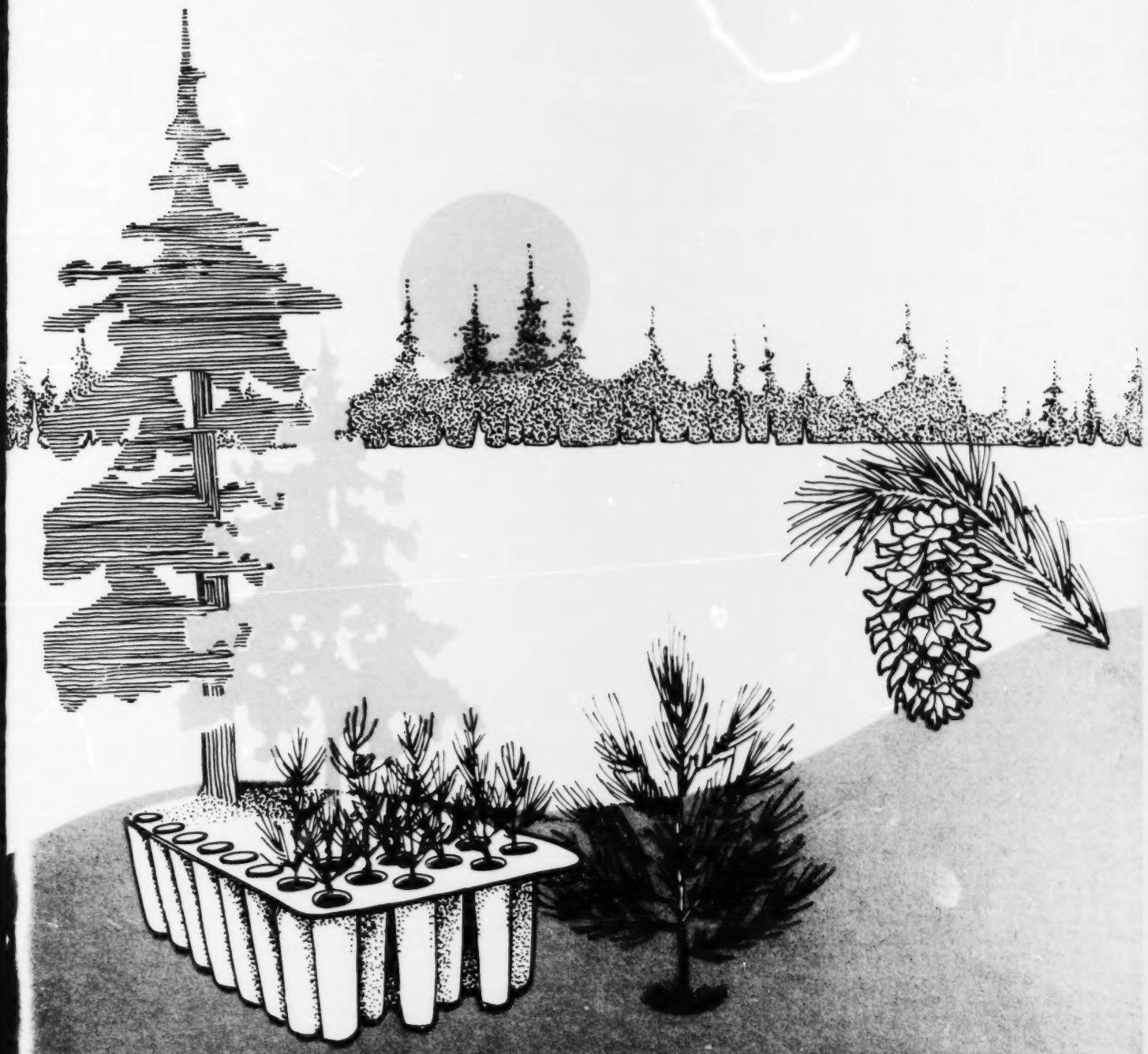
EVALUATION DU DÉPÔT ET DE LA DÉRIVE DU GLYPHOSATE LORS DE PULVÉRISATIONS TERRESTRES EN MILIEU FORESTIER. 1986



Québec

88-00639/

ÉVALUATION DU DÉPÔT ET DE LA DÉRIVE DU GLYPHOSATE LORS DE PULVÉRISATIONS TERRESTRES EN MILIEU FORESTIER, 1986

PAR: Renaud Dostie, tech. de la faune
Service des études environnementales (SEE)

Harmel Lécuyer, tech. forestier
Service de la régénération forestière (SRF)

Gouvernement du Québec
Ministère de l'Énergie
et des Ressources

Québec, juillet 1987

81

Dépôt légal, 3e trimestre 1987
Bibliothèque nationale du Québec
ISBN 2-550-17737-1

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier l'équipe de travail qui a participé à la réalisation de ce projet et/ou à la production de ce rapport. Elle est composée de:

Ministère de l'Énergie
et des Ressources

Laboratoire de chimie	Guy Marmarbachi Nicole Nadeau Michel Carmichaël
Service des études environnementales	Luc Laberge Pierre-Martin Marotte Guy Parent Sylvie Delisle
Service de la régénération forestière	Michel Laprise Marc Thibault Peng-Chea Im Denise Paradis
Unité de gestion Rivière-du-Loup	Jacques Mercier Daniel Guay Bernard Lévesque
Unité de gestion Rimouski	Michel Langis
Service de protection contre les insectes et les maladies	Marie-Claude Lambert Gaétan Bergeron Raymond Morin

RÉSUMÉ

Le dépôt et la dérive du glyphosate appliqué par voie terrestre ont été évalués en 1986 dans les cantons Asselin, Rouillard et le secteur Trinité des Monts. Des dispositifs composés de plats de Pétri, de feuilles d'aluminium et de papiers Kromekote^{md} ont été répartis de l'intérieur de la bande effective (15 m) et jusqu'à 1 000 mètres de la zone traitée. Au total, 231 échantillons ont été récoltés. La quantité d'ingrédient actif contenue dans chaque échantillon a été déterminée par des analyses en chromatographie et en colorimétrie. Un dénombrement de gouttelettes par classe de diamètre a été effectué sur les papiers Kromekote^{md}.

Les résultats d'analyses démontrent une variation importante des concentrations de phytocide à l'intérieur de la bande effective. Cette observation est similaire aux résultats antérieurs. Les quantités moyennes de produit détectées par les analyses en chromatographie correspondent à environ 1,4 fois la dose théorique et ce, pour chacun des trois secteurs échantillonnés. Les résultats des analyses en colorimétrie sont plus hétérogènes. Ils représentent environ 0,5 fois la dose émise lors de deux traitements et 1,6 fois lors du troisième.

La distance maximale où le produit a été détecté par les analyses en chromatographie (limite de détection 0,1 g/ha) se situe à 200 mètres de la bande effective. Cette limite correspond au seuil de toxicité établi pour le glyphosate. Les analyses par colorimétrie (limite de détection de 1,4 g/ha) ont été effectuées jusqu'à 30 mètres à l'extérieur de la bande effective. Dans les trois secteurs, le glyphosate a été détecté jusqu'à cette distance.

L'étude des corrélations entre les concentrations retrouvées par la colorimétrie et la chromatographie démontre des corrélations significatives pour

les échantillons récoltés à l'intérieur (r = 0,822) et à l'extérieur (r = 0,979) de l'aire traitée. Cependant, l'écart-type de l'estimé est important pour les données observées à l'intérieur. Par ailleurs, la faible corrélation (r = 0.694) obtenue entre les analyses en chromatographie et le dénombrement des gouttelettes démontre qu'il serait hasardeux d'évaluer la quantité de produit chimique à partir du dépôt retrouvé sur les papiers Kromekote[md].

L'appréciation des méthodes d'évaluation utilisées accorde une préférence à la chromatographie pour l'échantillonnage expérimental et à la colorimétrie pour l'opérationnel. Toutefois, lorsqu'un faible nombre d'échantillons doit être récolté, il est préférable d'utiliser la chromatographie car la colorimétrie nécessite l'addition de colorant à la bouillie et représente ainsi des coûts supplémentaires.

Les résultats de 1986 ont également permis de recommander une réduction de 1 000 mètres à 400 mètres, de la largeur des zones tampons qui doivent être établies autour des secteurs à susceptibilité environnementale élevée lors de pulvérisations terrestres de glyphosate.

ABSTRACT

During the 1986 glyphosate ground spraying operations, herbicide deposition and drift were measured in Asselin and Rouillard townships as well as in the Trinité des Monts sector. Sampling devices made of Petri dishes, aluminium foil sheets and Kromekote[tm] cards were distributed within the 15 meters spray swath and up to 1 000 meters from the sprayed area. A total of 231 samples were collected. The quantity of active ingredient in each sample was determined by both chromatographic and colorimetric analyses. A droplet count taking into account diameter class was also made on Kromekote[tm] cards.

Analyses results showed considerable variation in herbicide concentrations within the spray swaths. This observation is consistent with previous results. The average amount of active ingredient detected by chromatographic analysis in samples taken in each of the three project areas corresponds to approximately 1.4 times the theoretical dose. Results from colorimetric analysis are less homogeneous. They correspond to about 0.5 times the dose used for the first two sprayings and 1.6 times that used for the third one.

The maximum distance at which the product was detected by chromatographic analysis (minimum detection limit 0.1 g/ha) was 200 meters from the sprayed area. This minimum limit corresponds to the toxic threshold determined for glyphosate. Colorimetric analyses (minimum detection limit 1.4 g/ha) were carried out on samples collected up to 30 meters away from the sprayed area. Glyphosate was detected up to this distance in the three project areas.

The correlation between the concentrations determined by colorimetry and those determined by chromatography is significant for samples collected both within ($r = 0.822$) and beyond ($r = 0.970$) the treated area. However, the standard deviation of the estimate is high for the data observed within the area. Furthermore, the weak correlation ($r = 0.694$) between chromatographic analysis results and those of droplet counts indicates that it would be unadvisable to estimate quantities of glyphosate on the basis of droplet counts on Kromekote^{tm} cards.

When rating methods of evaluating the presence of glyphosate, it would appear that chromatography be better adapted to experimental situations, while colorimetry be better adapted to an operationnal context. Nevertheless, if only a small number of samples is to be collected, chromatography should still be prefered, because of the increase in cost related to the adding of dye to the spray solution.

These 1986 observations also permit to recommend a reduction, from 1 000 meters to 400 meters, in the width of the spray buffer zone established around environmentally sensitive areas when ground spraying glyphosate.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS iii

RESUME v

ABSTRACT vii

TABLE DES MATIERES ix

LISTE DES FIGURES xi

INTRODUCTION 1

1. LOCALISATION ET DESCRIPTION DES SITES 3

2. DESCRIPTION DES EQUIPEMENTS ET PRODUITS UTILISES 5

3. CONDITIONS METEOROLOGIQUES 7

4. METHODOLOGIE D'ECHANTILLONNAGE 9

   4.1 Caractéristiques du dispositif 10
   4.2 Récolte des échantillons 10

5. METHODOLOGIE D'ANALYSE 13

   5.1 Chromatographie en phase gazeuse 13
   5.2 Validation des résultats par chromatographie en phase liquide 15
   5.3 Colorimétrie 15
   5.4 Dénombrement des gouttelettes sur papier Kromekote[MD] 16

6. RESULTAT ET INTERPRETATION 19

   6.1 Evaluation du dépôt 19
   6.2 Evaluation de la dérive 23
   6.3 Etude de la corrélation entre l'analyse par colorimétrie et l'analyse par chromatographie 28
      6.3.1 Corrélation entre l'analyse par colorimétrie et l'analyse par chromatographie sous la bande effective (dépôt) 28
      6.3.2 Corrélation entre l'analyse par colorimétrie et l'analyse par chromatographie à l'extérieur de la bande efective (dérive) 30

6.4 Comparaison entre le dénombrement des gouttelettes (Kromekote^{MD}) et l'analyse par chromatographie 30
6.5 Comparaison des résultats de l'analyse par colorimétrie en 1985 et 1986 33
6.5.1 Comparaison du dépôt 33
6.5.2 Comparaison de la dérive 34

7. APPRECIATION DES METHODES D'EVALUATION UTILISEES 35

8. CONCLUSION ET RECOMMANDATION 37

BIBLIOGRAPHIE 39

TABLEAU 1: Quantité de glyphosate (g/ha) détectée en 1986 par chromatographie, par colorimétrie et dénombrement des gouttelettes lors des pulvérisations terrestres avec barillet 20

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1: Localisation des sites d'échantillonnage 1986 4

FIGURE 2: Substrats artificiels utilisés pour l'évaluation du dépôt et de la dérive du glyphosate lors des traitements en 1986 9

FIGURE 3: Dispositif d'évaluation du dépôt et de la dérive en 1986 11

FIGURE 4: Variation des concentrations de glyphosate à l'intérieur des aires traitées en 1986 par voie terrestre avec barillet 21

FIGURE 5: Concentrations détectées (g/ha) à l'extérieur de l'aire traitée dans le canton Asselin en 1986 25

FIGURE 6: Concentrations détectées (g/ha) à l'extérieur de l'aire traitée dans le canton Rouillard en 1986 26

FIGURE 7: Concentrations détectées (g/ha) à l'extérieur de l'aire traitée dans le secteur de Trinité-des-Monts en 1986 27

FIGURE 8: Corrélation entre colorimétrie et chromatographie sous bande effective 29

FIGURE 9: Corrélation entre colorimétrie et chromatographie à l'extérieur de la bande effective 31

FIGURE 10: Corrélation entre le nombre de gouttelettes et chromatographie 32

INTRODUCTION

Afin d'obtenir des données techniques permettant de déterminer la largeur des zones tampons à respecter lors des pulvérisations terrestres de phytocides, une méthodologie visant à évaluer la qualité du dépôt et la dérive a été mise au point en 1984. Cette méthode, basée sur l'intensité de coloration de la bouillie récoltée, a aussi été utilisée en 1985 lors de projets opérationnels.

La présente étude vise principalement à valider la méthode d'analyse par colorimétrie en utilisant simultanément deux autres techniques d'analyses, soit la chromatographie et le dénombrement des gouttelettes. Ainsi, des dispositifs ont été établis sur trois projets opérationnels situés dans la région du Bas St-Laurent. Ces dispositifs ont permis la cueillette de 231 échantillons répartis sur trois types de substrats, soit: des plats de Pétri, des feuilles d'aluminium et des cartes Kromekote[md].

Ce document présente la méthodologie utilisée pour l'échantillonnage et les analyses, ainsi que les résultats obtenus.

1. LOCALISATION ET DESCRIPTION DES SITES

Trois sites ont été choisis pour réaliser cette étude (figure 1). Le premier est situé dans la forêt domaniale du Grand-Portage, plus précisément dans le canton Rouillard. L'emplacement choisi se situe dans un projet de pulvérisation d'une étendue de 435 ha. Il s'agit d'une plantation d'épinettes noire et de Norvège, reboisée en 1985, où la compétition est principalement composée de framboisiers (40%) et de feuillus intolérants. Elle peut atteindre jusqu'à 2 mètres de hauteur.

Le second site est également localisé dans la forêt domaniale du Grand-Portage, soit dans le canton Asselin. Ce secteur couvre une superficie de 440 ha et il s'agit d'une plantation d'épinettes noire de 1983-1984-1985, où la compétition composée principalement de framboisiers, épilobes et feuillus intolérants atteint 2 mètres.

L'emplacement choisi pour le troisième site se situe dans la forêt domaniale du bas St-Laurent, sur un territoire non organisé, à quelques dizaines de kilomètres de la municipalité de Trinité des Monts. Il s'agit d'un projet couvrant une superficie de 458 ha, où la compétition principalement composée de framboisiers (hauteur 1 mètre) recouvre une plantation d'épinettes noire et blanche de 1984-85.

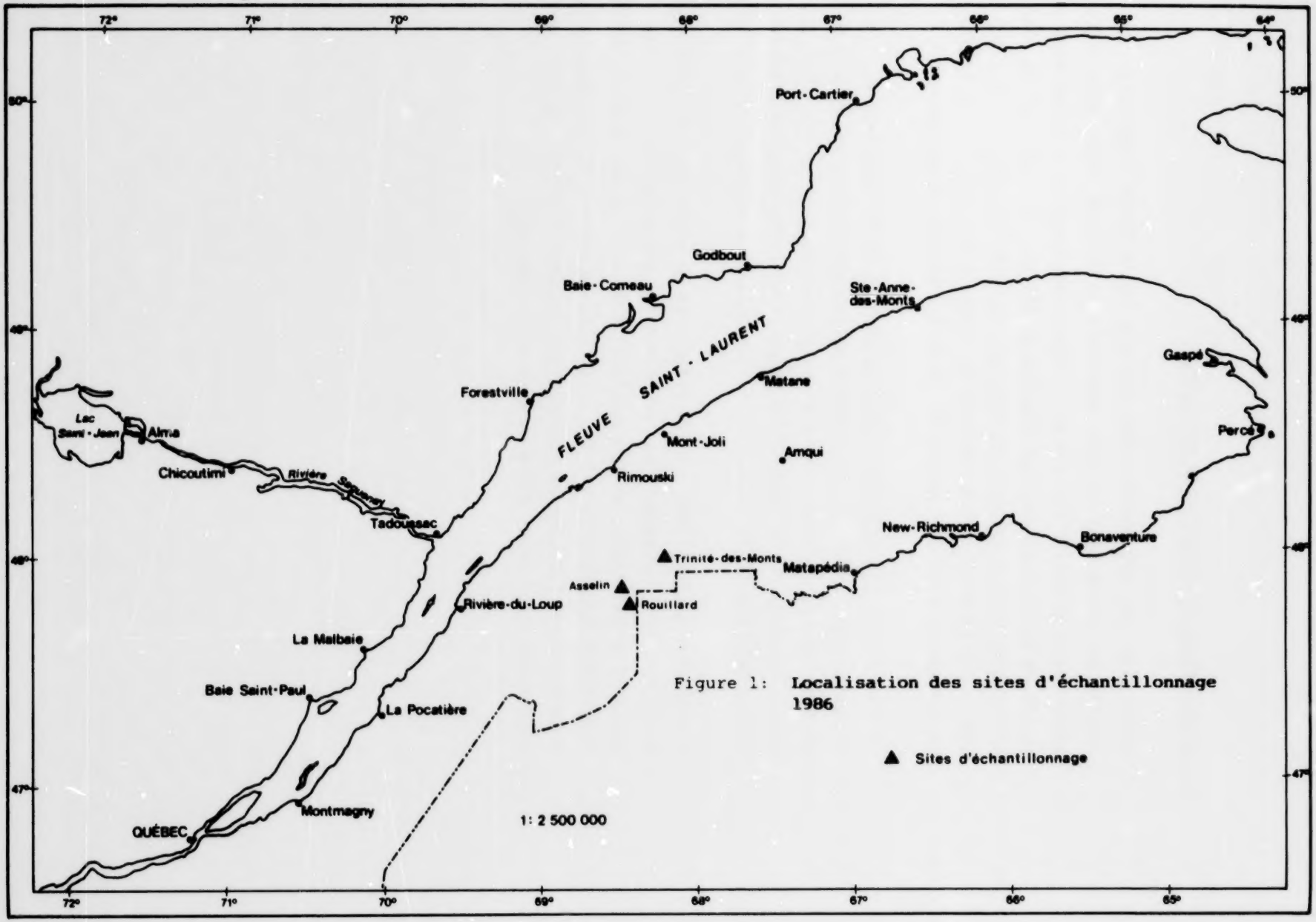


Figure 1: **Localisation des sites d'échantillonnage 1986**

2. DESCRIPTION DES ÉQUIPEMENTS ET PRODUITS UTILISÉS

Le pulvérisateur employé est de type "Barillet". Il se compose essentiellement de 5 buses disposées en demi cercle autour d'un boîtier d'environ 5 cm de diamètre. La bande couverte par ce modèle de pulvérisateur est de 15 mètres. Quant à la hauteur de pulvérisation, elle se situe à 1 mètre au-dessus de la hauteur moyenne de la compétition. Ceci représentait, lors des opérations, une hauteur par rapport au sol de 3,3 mètres pour les cantons Rouillard et Asselin et de 2,5 mètres, pour le secteur Trinité des Monts.

Tout le système de pulvérisation (réservoir, pompe, barillet, etc.) est transporté par un débardeur qui effectue des passages systématiques et parallèles sur tout le terrain à pulvériser en suivant un système de signalisation effectué à l'aide de ballons gonflés à l'hélium.

Le phytocide est le Glyphosate vendu sous la marque de commerce Round Up^{md} par la compagnie Monsanto. La quantité pulvérisée est de 4,2 litres/ha, soit l'équivalent de 1 495 grammes d'ingrédient actif par hectare (gIA). La concentration de la préparation ou bouillie est de 1%, soit 4,2 litres de Round Up^{md} dans 420 litres d'eau. À cette bouillie fut ajoutée pour les fins de l'étude, au taux de 1 g/litre, un colorant très soluble (ERIO ACID^{md}) commercialisé par la compagnie Ciba-Geigy.

Note: La citation des noms commerciaux ne constituent pas une recommandation d'utilisation par le M.E.R.

3. CONDITIONS MÉTÉOROLOGIQUES

Les conditions météorologiques sont des facteurs importants qui agissent directement sur la qualité des pulvérisations. Elles sont donc régies par des barèmes précis, soit:

- température inférieure à 24°C;

- humidité relative supérieure à 50%;

- absence de prévision de pluie pour une durée de 6 heures après la fin des pulvérisations;

- vélocité des vents inférieurs à 8 km/h.

Afin d'atteindre un des objectifs de cette étude soit l'évaluation de la dérive, il a été convenu que l'exécution des opérations s'effectuait, si possible, à la vélocité maximale acceptable des vents, soit 8 km/h.

4. MÉTHODOLOGIE D'ÉCHANTILLONNAGE

La présence d'un chemin forestier quittant la zone traitée sur une distance d'un kilomètre et dans la direction des vents dominants a été le critère permettant la sélection des trois plantations choisies pour cette étude. Afin d'évaluer le dépôt à l'intérieur et la dérive à l'extérieur de la bande effective, un dispositif comprenant des plats de Pétri, des feuilles d'aluminium et des papiers Kromekote^{md} a été mis en place avant le début de la pulvérisation. Tous ces substrats artificiels ont été fixés à des piquets de façon à les maintenir au-dessus de la végétation compétitive (figure 2). A l'intérieur de la bande effective, la hauteur de ceux-ci était à 1 mètre sous le barillet, soit à la hauteur moyenne de la compétition, à l'exception de l'échantillon placé au centre. Ce dernier était à 30 cm du sol, de façon à libérer le passage de la débusqueuse. A l'extérieur, les échantillons étaient positionnés au-dessus de la compétition ou près du sol lorsque la végétation était absente.

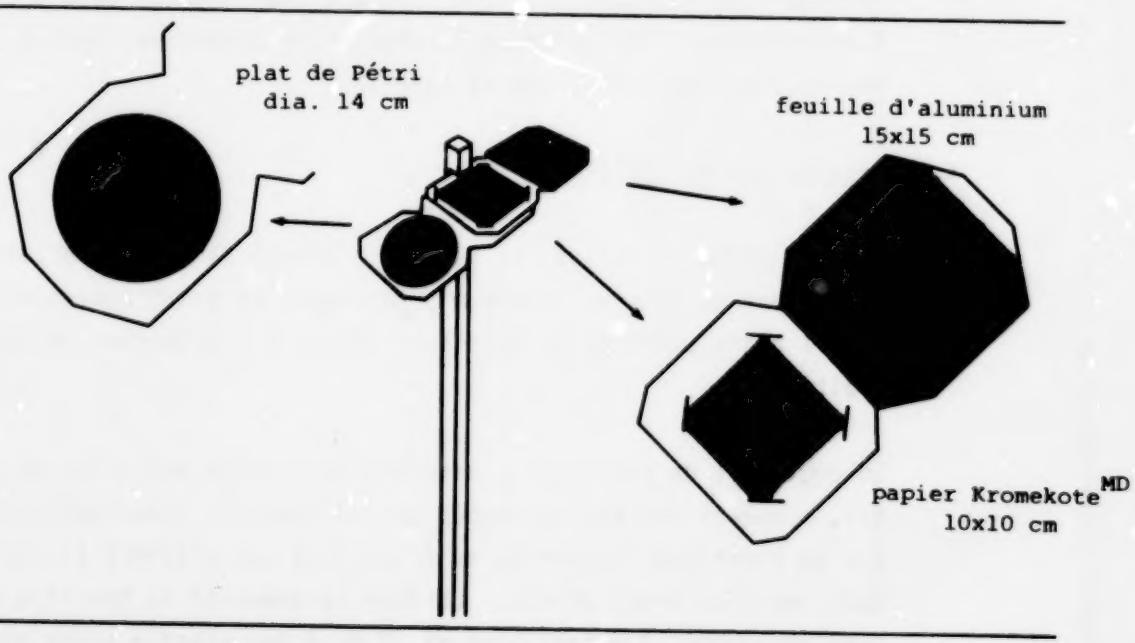


Figure 2: Substrats artificiels utilisés pour l'évaluation du dépôt et de la dérive du glyphosate lors des traitements en 1986.

4.1 Caractéristiques du dispositif

Le dispositif mentionné précédemment comprenait plusieurs sections (figure 3). La première était située à l'intérieur de la bande effective la plus éloignée de l'origine des vents et jusqu'à 30 m à l'extérieur de celle-ci. A un intervalle de 2,5 m, 19 plats y ont été installés. Parallèlement à ce dispositif, sur la section à l'extérieur de la bande effective, une plaquette regroupant une feuille d'aluminium (al) et un Kromekote^{md} (kr) a été couplée à chaque contenant pour un total de 13 échantillons. En continuité avec cette section, des plaquettes (al + kr) ont été déposées à tous les 10 m, jusqu'à une distance de 100 m (7 plaquettes). Par la suite, l'équidistance a été de 50 m pour la section comprise entre 150 et 300 m (4 plaquettes) et de 100 m pour celle située entre 400 et 1 000 m de la bande effective (7 plaquettes). Ce dispositif composé de 50 échantillons a été installé perpendiculairement au parcours du pulvérisateur. La longueur du dispositif a été réduite à la limite de la végétation arbustive, soit à 700 m pour les cantons Rouillard et Asselin.

4.2 Récolte des échantillons

Sous la bande effective, la récolte a débuté 15 minutes après le traitement du secteur (minimum 5 parcours) et s'est poursuivie dans l'ordre pour les échantillons situés à l'extérieur de l'aire traitée.

Un couvercle de plastique a assuré l'étanchéité des plats de Pétri. Ceux-ci ont été regroupés sur un support, enveloppés dans un sac de plastique, conservés au frais dans une glacière et congelés dans les plus brefs délais. Lorsque la quantité de bouillie était trop abondante, l'échantillon et 10 ml d'eau stérile ayant servi à rincer le plat de Pétri ont été transvasés dans un pot de 125 ml.

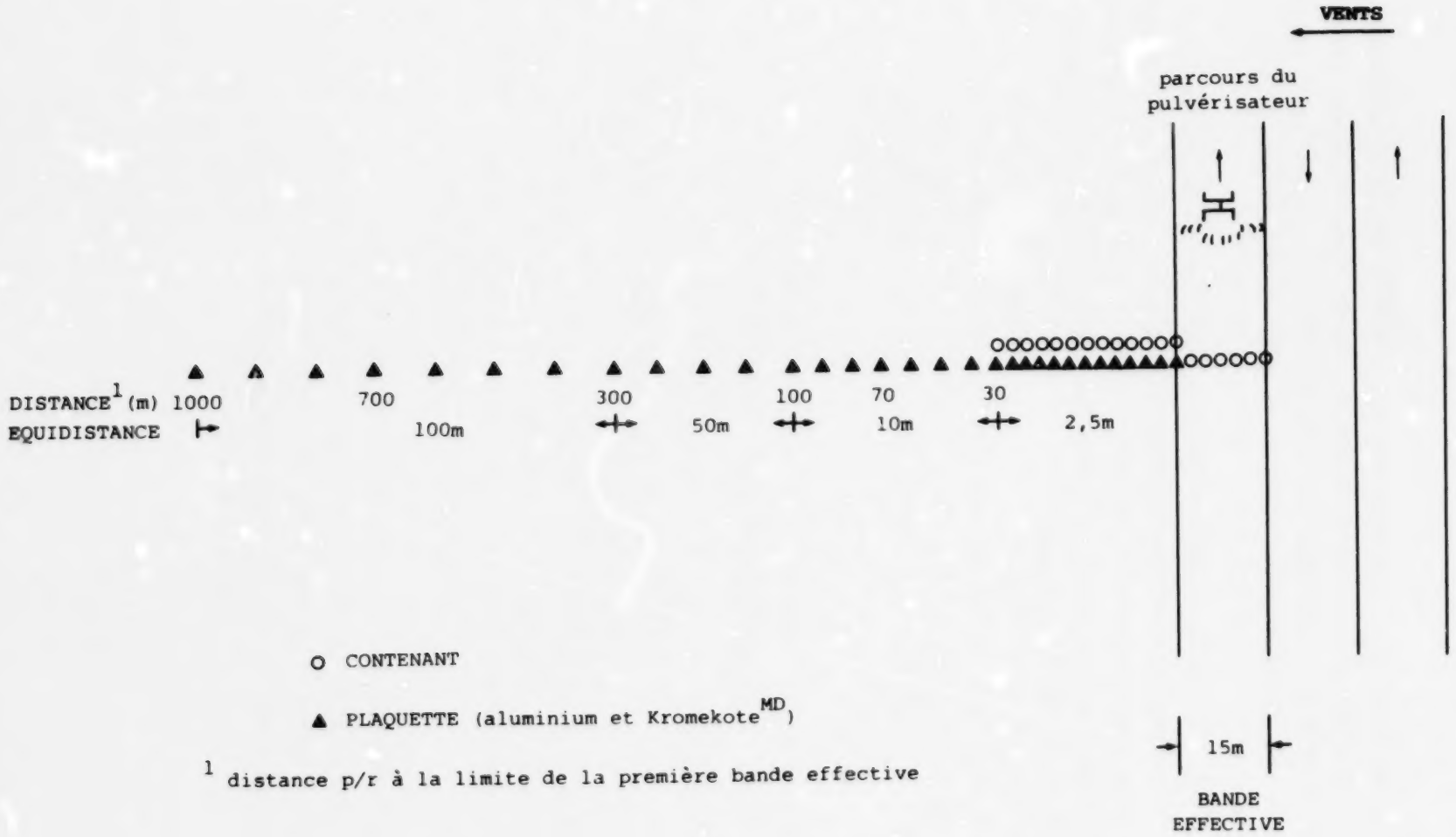


Figure 3: **Dispositif d'évaluation du dépôt et de la dérive en 1986**

Les feuilles d'aluminium ont été pliées et déposées séparément dans des pots de verre de 250 ml. Après identification, ces pots furent regroupés dans des sacs de plastique, conservés au frais dans une glacière et congelés le plus rapidement possible.

Les informations pertinentes à la localisation de chaque échantillon ont été inscrites sur une fiche d'échantillonnage et au verso de chaque papier Kromekote^{md}. Après la récolte, ces derniers furent regroupés dans une enveloppe identifiant leur provenance (endroit, date, période).

5. MÉTHODOLOGIE D'ANALYSE

Tel que cité précédemment, trois substrats artificiels ont été utilisés pour quantifier le dépôt et la dérive du glyphosate lors de son application. La détection de l'ingrédient actif a été effectuée par chromatographie pour les plats de Pétri situés à l'intérieur de la bande effective et toutes les feuilles d'aluminium. Le laboratoire de chimie du ministère de l'Énergie et des Ressources (M.E.R.) a procédé à ce travail. Par ailleurs, les quantités de phytocides retrouvées dans les plats de Pétri ont aussi été évaluées par colorimétrie au Service de la régénération forestière du M.E.R. Finalement, les gouttelettes fixées sur les papiers Kromekote^{md} ont été dénombrées selon leur diamètre par le personnel du M.E.R. attitré à la Division des techniques et du soutien aux opérations du Service de la protection contre les insectes et les maladies.

Les sections suivantes présentent les techniques de dosage du glyphosate et celles du dénombrement des gouttelettes.

5.1 Chromatographie en phase gazeuse

Afin d'extraire le phytocide déposé sur la feuille d'aluminium, celle-ci est lavée avec 50 ml d'eau purifiée à l'aide d'un flacon laveur. L'extrait d'eau est ensuite concentré à environ 2 ml au moyen d'un évaporateur rotatif à 80°C.

L'extraction du phytocide contenu dans les plats de Pétri est obtenue en évaporant l'échantillon à sec en le laissant reposer dans une hotte pendant une quinzaine d'heures. Le dépôt est ensuite dissout dans 10 ml d'eau purifiées. Une aliquote de 0,1 ml est prélevée pour effectuer la dérivation.

On soumet par la suite l'herbicide à une estérification puis à une acétylation en appliquant la technique de Guinivan et al. (1982). Les solutions de chacun des deux substrats sont transvasées dans des éprouvettes, puis concentrées à sec par un courant d'azote dans un bain à 90°C. a chacun des récipients, on ajoute 1,5 ml de 10% BCl_3/2-chloroéthanol et on chauffe le contenu à 110°C pendant 45 minutes. L'excès de réactif est ensuite réduit à un volume approximatif de 0,3 ml par évaporation à 100°C. L'acétylation est menée par l'addition de 0,3 ml d'anhydride heptafluorobutyrique dans des conditions similaires à celle de l'estérification. À l'extrait contenant le glyphosate dérivé, on ajoute 2 ml d'une solution de 2,5% d'hydroxyde d'ammonium. La solution aqueuse est extraite par 2 X 4 ml d'hexane par agitation pendant deux minutes. La phase hexanique est par la suite transférée dans un tube centrifuge de 15 ml, puis asséchée par l'introduction d'une faible quantité de sulfate de sodium.

L'identification et le dosage sont effectués à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse, Hewlett Packard modèle 5890 A, équipé de deux détecteurs spécifiques à l'azote et au phosphore (NPD). Les colonnes utilisées sont en pirex de 60 cm de long et de 2 mm de diamètre intérieur, imprégnées de 3% OV-17 sur Gaz Chrom Q pour identification, et de 4% OV-101 + 6% OV-210 sur le même support pour confirmation. Les températures du four, de l'injecteur et du détecteur sont respectivement de 200, 250 et 300°C. Les débits (ml/min) des différents gaz sont les suivants: hélium 30, air 70 et hydrogène 3.

Les résultats d'analyse pour les deux substrats sont exprimés en ug d'ingrédient actif. Ils ont été transformés en g/ha en utilisant le facteur 0,645 pour les plats de Pétri et de 0,454 pour les feuilles d'aluminium. Ces facteurs sont basés d'après la dimension de l'échantillon et le nombre de fois qu'il est contenu dans un hectare. La limite de détection est de 0,1 g/ha pour les échantillons de feuilles d'aluminium.

5.2 Validation des résultats par chromatographie en phase liquide

Des aliquotes de quelques échantillons de plats de Pétri sont purifiées sur résine cationique, selon la technique de Moye et al. (1983) puis dosées par chromatographie liquide à haute pression (HPLC) afin de comparer les deux méthodes.

Les résultats montrent que les deux détecteurs du HPLC, UV/visible et fluorescence, donnent des concentrations semblables mais que celles-ci ne représentent que des valeurs de l'ordre de 60% de celles obtenues par la première méthode. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les extraits d'échantillons des plats de Pétri dosés par chromatographie en phase gazeuse n'aient pas été purifiés; des coextractibles auraient affecté la dérivation et/ou le dosage.

En conséquence, pour les plats de Pétri seulement, les valeurs obtenues par chromatographie gazeuse ont été modifiées par un facteur de 0,6.

5.3 Colorimétrie

Les quantités de phytocides retrouvées dans les plats ont été analysées par colorimétrie suivant la méthode décrite dans le document produit par Pierre Bélanger et Harmel Lécuyer, 1986.

Des améliorations ont été apportées à cette dernière afin d'abaisser la limite de détection du glyphosate à 1,4 g/ha. Ainsi, la concentration du colorant dans la bouillie a été augmentée à 1 g/litre. Les plats de Pétri utilisés comme réceptacle avaient une superficie de 155 cm^2 et le volume de chaque échantillon était ajusté à 10 ml par l'addition d'eau distillée.

5.4 Dénombrement des gouttelettes sur un papier Kromekote^md

Le dépôt de phytocide retrouvé sur un papier Kromekote^md (10 X 10 cm^2) est exprimé selon le nombre de gouttes par cm^2. Pour ce faire, l'échantillon est d'abord déposé sur le plateau d'un binoculaire Wild M420. Une unité d'alimentation Intralux 6000 assure l'éclairage (annulaire) de l'objet. Grâce à une caméra électronique couleur Javelin JE3010, l'image est transmise sur un moniteur Sony Trinitron PVM-1900.

Le grossissement total de ces appareils est de 100X lorsque le cran du macrozoom est ajusté à 16X (pour nos fins d'observation, cet ajustement est l'idéal). Afin d'évaluer le dépôt sur 4 cm^2, surface statistiquement représentative, l'observateur exécute 33 lectures au hasard sur chaque papier.

Les gouttelettes dénombrées sont dimensionnées à l'aide d'un gabarit-étalon et classées selon leur diamètre à l'intérieur de 12 catégories distinctes. Finalement, le nombre total de gouttelettes retrouvées sur chaque échantillon est divisé par quatre pour fournir le renseignement final désiré, soit le nombre de gouttes par cm^2 (Lambert, M.C., 1985).

Suite au dénombrement, des essais en laboratoire ont été pratiqués avec la bouillie pour évaluer le facteur d'étalement du glyphosate sur les papiers Kromekote^md. La méthode d'évaluation de l'équation d'étalement consiste à générer des gouttelettes et à mesurer les diamètres pour celles captées par la fibre de verre (diamètre réel) et les autres fixées sur un papier Kromekote (diamètre étalé). Le facteur est obtenu en comparant ces deux lectures (Bergeron, G., 1985). Cette méthode est pratiquée pour des mélanges à base d'huile ou n'excédant pas 70-80% d'eau.

Étant donné que le mélange glyphosate contenait 99% d'eau, les gouttelettes captées par la fibre de verre s'évaporaient avant qu'il soit possible de les mesurer. Il a donc été impossible d'évaluer ce facteur avec le glyphosate. Celui-ci aurait été utile car il aurait permis d'évaluer la quantité d'ingrédient actif déposée sur le papier Kromekote[md].

Il convient alors de retenir qu'il existe une différence entre la dimension de la gouttelette image sur le papier Kromekote[md] et celle émise à la sortie du barillet. Cette différence augmente probablement selon la distance entre la source d'émission et l'endroit où la gouttelette entre en contact avec le papier.

6. RÉSULTAT ET INTERPRÉTATION

Le tableau 1 présente, pour les trois secteurs échantillonnés, les résultats concernant le dépôt et la dérive. Les données apparaissent sous trois formes, c'est-à-dire les quantités de produit trouvées par chromatographie, par colorimétrie et finalement, le nombre de gouttelettes par cm^2 sur les cartes Kromekote^{md}.

6.1 Évaluation du dépôt

Comme le démontre la figure 4, la variation du dépôt sous la bande de pulvérisations est importante. De grands écarts entre les concentrations détectées par les analyses chromatographiques et colorimétriques sont observés pour chacun des essais. Par exemple, les valeurs maximales et minimales obtenues (g/ha) par chromatographie sont respectivement de 4 051 et 498 dans Asselin, de 3 475 et 254 dans Rouillard et de 3 747 et 584 dans Trinité des Monts. Les résultats des analyses colorimétriques montrent également des variations, grandes dans Trinité des Monts, mais plus faibles dans Asselin et Rouillard. Notons également que des écarts importants peuvent être observés dans tous les cas pour des échantillons voisins.

Cette non uniformité est attribuable au principe même du pulvérisateur composé de 5 buses qui projettent des gouttelettes de diamètres différents. Les grosses (jusqu'à 10 000 microns) étant dirigées vers les limites de la bande effective et les plus petites (100 microns) sous le pulvérisateur. Par conséquent, l'uniformité du dépôt présente certaines lacunes.

On remarque également que les plus fortes concentrations sont généralement localisées vers l'intérieur de la bande effective, alors que les plus faibles sont à ses limites. Cette observation

TABLEAU 1

QUANTITÉ DE GLYPHOSATE (g/ha) DÉTECTÉE EN 1986 PAR CHROMATOGRAPHIE, PAR COLORIMÉTRIE ET DÉNOMBREMENT DES GOUTTELETTES LORS DES PULVÉRISATIONS TERRESTRES AVEC BARILLET

DISTANCE (mètres)	QUANTITÉ DE PRODUITS (g/ha)								
	ASSELIN			ROUILLARD			TRINITÉ DES MONTS		
	A. Ch.(1)	Col.(2)	Kro.(3)	A. Ch.	Col.	Kro.	A. Ch.	Col.	Kro.
DÉPÔT 7,5	1 242	490		2 484	788		584	118	
DÉPÔT 5,0	498	372		3 475	1 146		3 747	4 214	
DÉPÔT 2,5	2 418	864		2 853	1 210		3 124	3 752	
DÉPÔT 0,0	3 549	1 330		2 292	527		3 022	3 472	
DÉPÔT 2,5	1 699	574		1 903	506		800	623	
DÉPÔT 5,0	4 051	1 032		1 211	398		2 526	3 598	
DÉPÔT 7,5	577	494		254	185		1 095	910	
Moyenne	2 005	737		2 067	680		2 128	2 384	
2,5	124,20	72,4	75,2	2,92	N.D.(4)	32,5	32,49	12,0	102,5
5,0	62,55	31,6	63,2	2,60	N.D.	24,7	7,88	5,6	67,0
7,5	69,75	19,8	67,0	1,14	N.D.	18,5	5,58	4,2	54,0
10,0	20,61	10,6	47,7	0,12	N.D.	21,0	5,94	3,8	53,2
12,5	15,30	7,0	34,0	1,52	N.D.	20,7	3,14	2,4	35,0
15,0	11,61	4,3	29,5	1,06	1,5	18,7	1,48	N.D.	23,0
17,5	2,94	2,9	25,2	3,33	N.D.	25,5	1,08	N.D.	29,0
20,0	0,62	2,9	19,2	0,56	N.D.	17,7	0,54	N.D.	25,0
22,5	2,98	2,8	24,2	2,06	N.D.	22,0	1,35	N.D.	24,2
25,0	8,24	3,5	16,2	2,57	N.D.	15,7	1,78	N.D.	29,7
27,5	1,68	2,5	17,7	1,15	1,4	19,5	1,38	1,4	23,5
30,0	2,31	3,2	19,0	1,97	1,4	21,0	1,79	1,8	28,7
DÉRIVE 40,0	2,12		14,0	0,56		11,5	1,70		23,0
DÉRIVE 50,0	1,02		15,2	1,33		10,2	0,99		13,7
DÉRIVE 60,0	0,66		15,0	0,42		7,7	0,42		11,7
DÉRIVE 70,0	1,06		12,0	N.D.		2,7	0,27		7,0
DÉRIVE 80,0	1,60		11,0	0,39		0,7	0,32		5,7
DÉRIVE 90,0	0,24		7,7	0,37		0,7	N.D.		4,7
100,0	0,83		10,0	0,13		2,0	N.D.		2,2
150,0	0,30		7,5	N.D.		2,2	N.D.		0,5
200,0	N.D.		5,8	0,11		0,2	N.D.		0,2
250,0	N.D.		1,5	N.D.		0,5	N.D.		0,7
300,0	N.D.		0,2	N.D.		0,2	N.D.		0,2
400,0	N.D.		0,0	N.D.		0,2	N.D.		0,7
500,0	N.D.		0,0	N.D.		0,2	N.D.		0,5
600,0	N.D.		0,0	N.D.		0,2	N.D.		0,0
700,0	N.D.		0,0	N.D.		0,2	N.D.		0,0
800,0	--		--	--		--	N.D.		0,0
900,0	--		--	--		--	N.D.		0,2
1 000,0	--		--	--		--	N.D.		0,0

(1) A. Ch. = Analyse chromatographique
(2) Col. = Analyse colorimétrique
(3) Kro. = Nombre de gouttelettes par cm^2 sur les papiers Kromekote
(4) N.D. = Non détectée, chromotographie < 0,1 g/ha
, colorimétrie < 1,4 g/ha

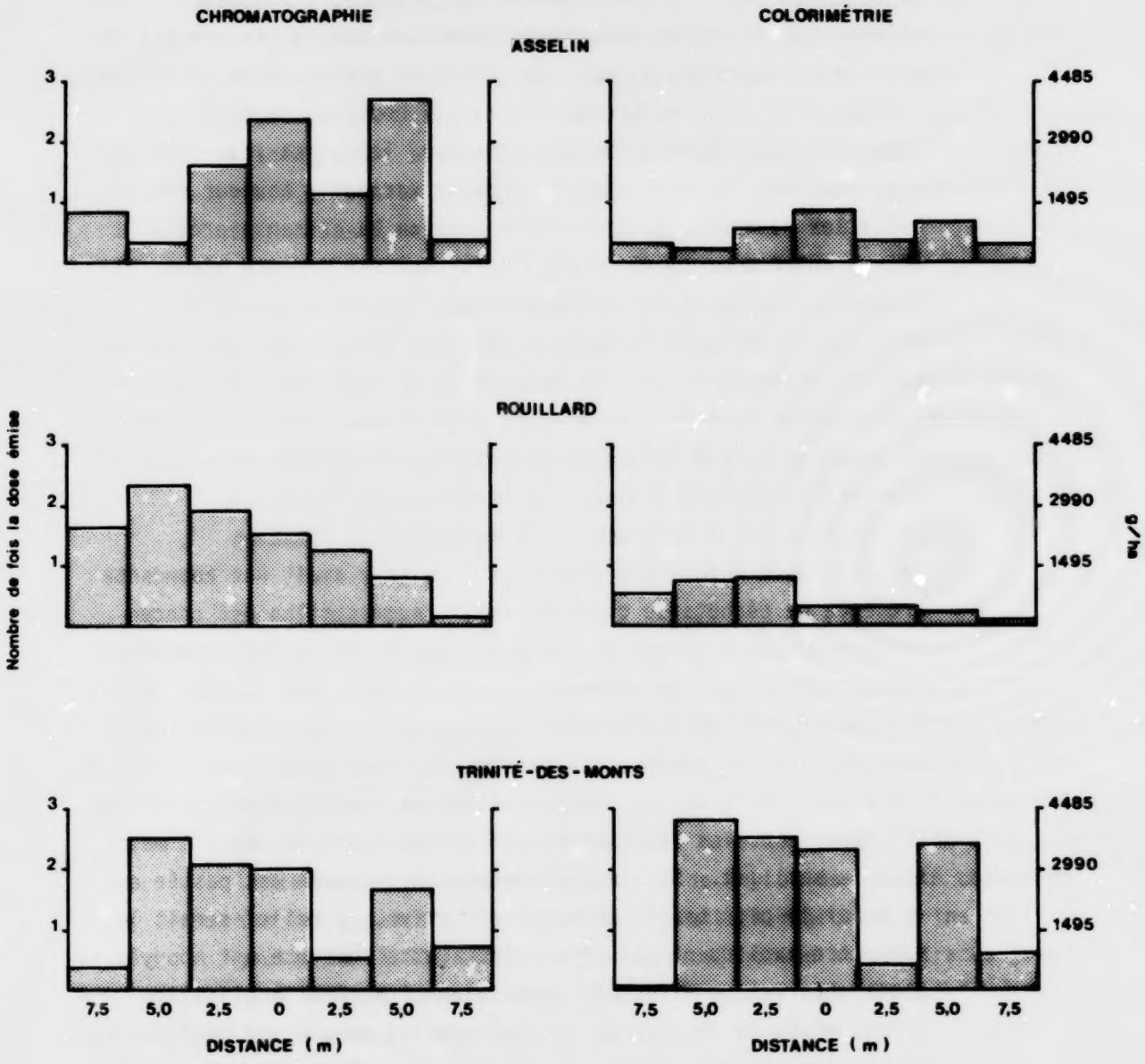


Figure 4: Variation des concentrations de glyphosate à l'intérieur des aires traitées en 1986 par voie terrestre avec barillet

a également été notée dans l'expérience de Bélanger et Lécuyer (1985). Quelques facteurs peuvent expliquer ces résultats. Premièrement, une légère élévation d'une roue causée par une pierre ou un tronc peut dévier la trajectoire du jet ou faire varier la hauteur d'émission du produit et ainsi, modifier le dépôt particulièrement aux extrémités. Deuxièmement, le relief joue un rôle important sur le dépôt. Il peut faire varier la hauteur des réceptacles et ainsi, modifier à l'occasion la distance prévue (1 mètre) entre ceux-ci et le barillet. Sur une surface plane, il est facile de respecter cette distance. Cependant, sur le terrain, il se peut, en raison du relief accidenté, que les échantillons ne soient pas tous à 1 mètre sous le barillet. Une faible variation de cette distance a peu d'influence vers l'intérieur de la bande effective mais elle peut faire varier les concentrations aux extrémités.

Dans le canton Rouillard (figure 4), où il y avait une abondante présence de déchets de coupe au sol, l'augmentation des concentrations,d'une extrémité à l'autre, pourrait être due au premier facteur mentionné précédemment. Dans les deux autres cas, soit Asselin et Trinité des Monts, des concentrations moins élevées sont observées à chacune des extrémités. Ces résultats tendent à démontrer que la largeur du jet pulvérisé n'atteint pas 15 mètres à l'endroit où les réceptacles ont été positionnés, soit 1 mètre sous le barillet. Si l'endroit où la débusqueuse est passée est le point le plus bas de la bande effective, le relief serait le paramètre expliquant ces résultats. Cette remarque est appuyée d'une observation effectuée immédiatement après l'application. En effet, après le passage de la débusqueuse, de grosses gouttelettes avaient taché le support du réceptacle sans toutefois atteindre l'intérieur de ce dernier.

Malgré le faible échantillonnage réalisé et l'espacement entre les échantillons (2,5 mètres), il apparaît que le phytocide n'est pas toujours réparti uniformément de part et d'autre de la débusqueuse.

Un autre point important concernant les résultats obtenus par analyse chromatographique est la quantité moyenne de produit retrouvée sous la bande de pulvérisation. Elle atteint environ 1,4 fois la dose théorique appliquée (1 495 g/ha) et ce, pour les trois secteurs échantillonnés. Par contre, les résultats de l'analyse par colorimétrie montrent des quantités moyennes d'environ 0,5 fois la dose pulvérisée pour les traitements dans Asselin et Rouillard et de 1,6 fois dans Trinité des Monts.

Dans les deux premiers cas, il est important de noter qu'aucun résultat obtenu par colorimétrie n'a excédé la dose théorique émise. Les résultats par colorimétrie s'expliquent difficilement car la quantité de colorant (1 g/litre) a toujours été calculée selon le volume de bouillie contenu dans le réservoir. Nous pouvons suspecter l'hétérogénéité du colorant dans le mélange même si celui-ci avait été agité avant le début de la pulvérisation.

6.2 Évaluation de la dérive

Le tableau 1 présente l'ensemble des résultats obtenus à l'extérieur de la bande effective, soit les analyses chromatographiques, colorimétriques et le dénombrement des gouttelettes. Le nombre de gouttelettes par cm^2 a été conservé dans ce tableau afin d'évaluer la distance maximale où des taches de phytocide ont été observées sur les papiers Kromekote. Ces résultats indiquent moins de 1 goutte/cm^2 à 300 mètres de la bande effective et des traces jusqu'à 900 mètres.

À l'extérieur de la bande effective, les analyses chromatographiques montrent la présence de concentrations élevées à proximité de l'aire traitée. Elles n'excèdent toutefois pas 124,2 g/ha à 2,5 mètres, soit moins de 10% de la concentration émise.

Les concentrations diminuent rapidement par la suite et sont inférieures à 2 g/ha à partir d'une distance de 50 mètres de la zone traitée (figures 5, 6 et 7). On obtient moins de 1 g/ha à 90 mètres et la distance maximale où l'on retrouve du produit (limite de détection < 0,1 g/ha) se situe à 200 mètres de la bande effective. Ce maximum a été atteint dans le canton Rouillard où les vents soufflaient de 3 à 8 km/heure. De plus, la topographie du site a facilité la dérive du produit car les réceptacles étaient placés dans un bas versant.

Les données du secteur Trinité des Monts où les conditions de pulvérisations étaient idéales (vents de 0 à 4 km/heure) montrent que les dernières traces de produit (< 0,1 g/ha) ont été notées à 80 mètres de la bande de pulvérisation et qu'à partir de 50 mètres, on a retrouvé moins de 1 g/ha.

Les résultats obtenus par analyses colorimétriques indiquent dans l'ensemble des résultats inférieurs à ceux cités précédemment sans toutefois modifier l'allure des courbes présentées aux figures 5, 6 et 7. Une exception par contre, dans le canton Rouillard, seulement 3 échantillons sur 12 disposés entre 2,5 et 30 mètres ont révélé la présence du phytocide. Notons cependant que les résultats par chromatographie étaient inférieurs à 4 g/ha pour cette section.

Une autre remarque importante pour les analyses par colorimétrie est que la présence du produit a été détectée jusqu'à la limite de la distance échantillonnée (30 mètres) et ce, pour les trois secteurs. La plus forte quantité retrouvée à cette distance est 3,2 g/ha et a été observée dans le canton Asselin qui présente la dérive la plus élevée.

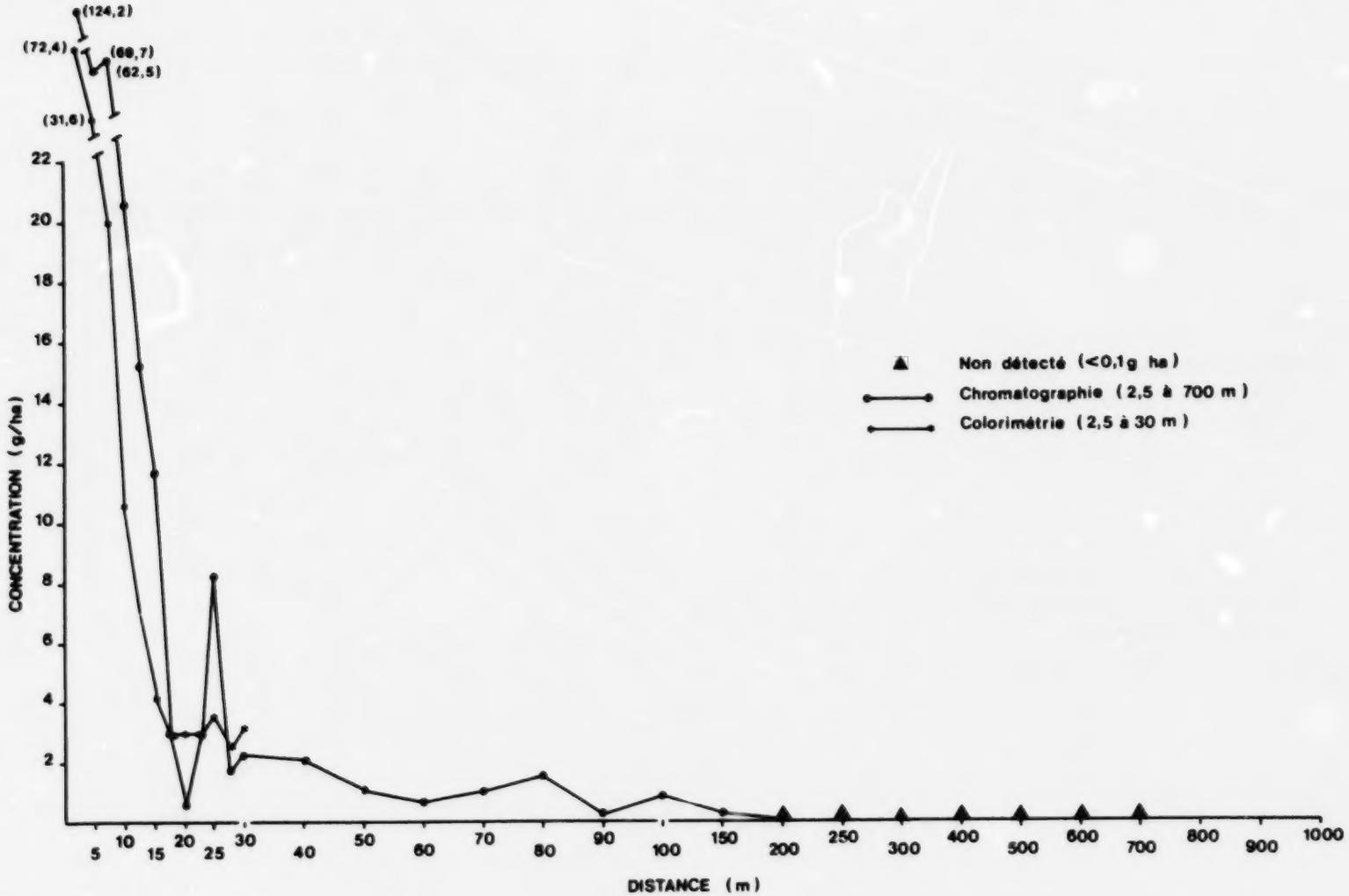


Figure 5: Concentrations détectées (g/ha) à l'extérieur de l'aire traitée dans le canton Asselin en 1986

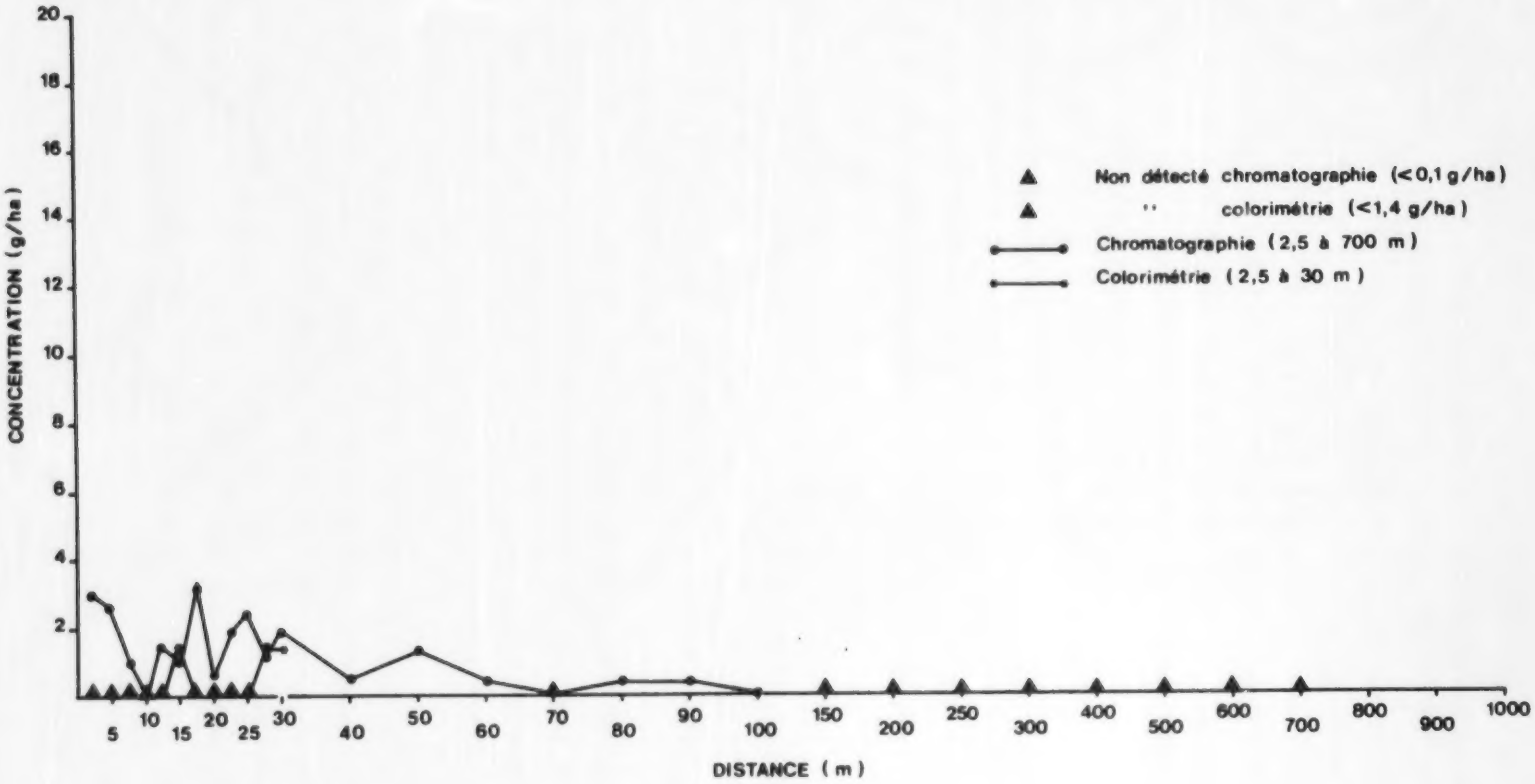


Figure 6: Concentrations détectées (g/ha) à l'extérieur de l'aire traitée dans le canton Rouillard en 1986

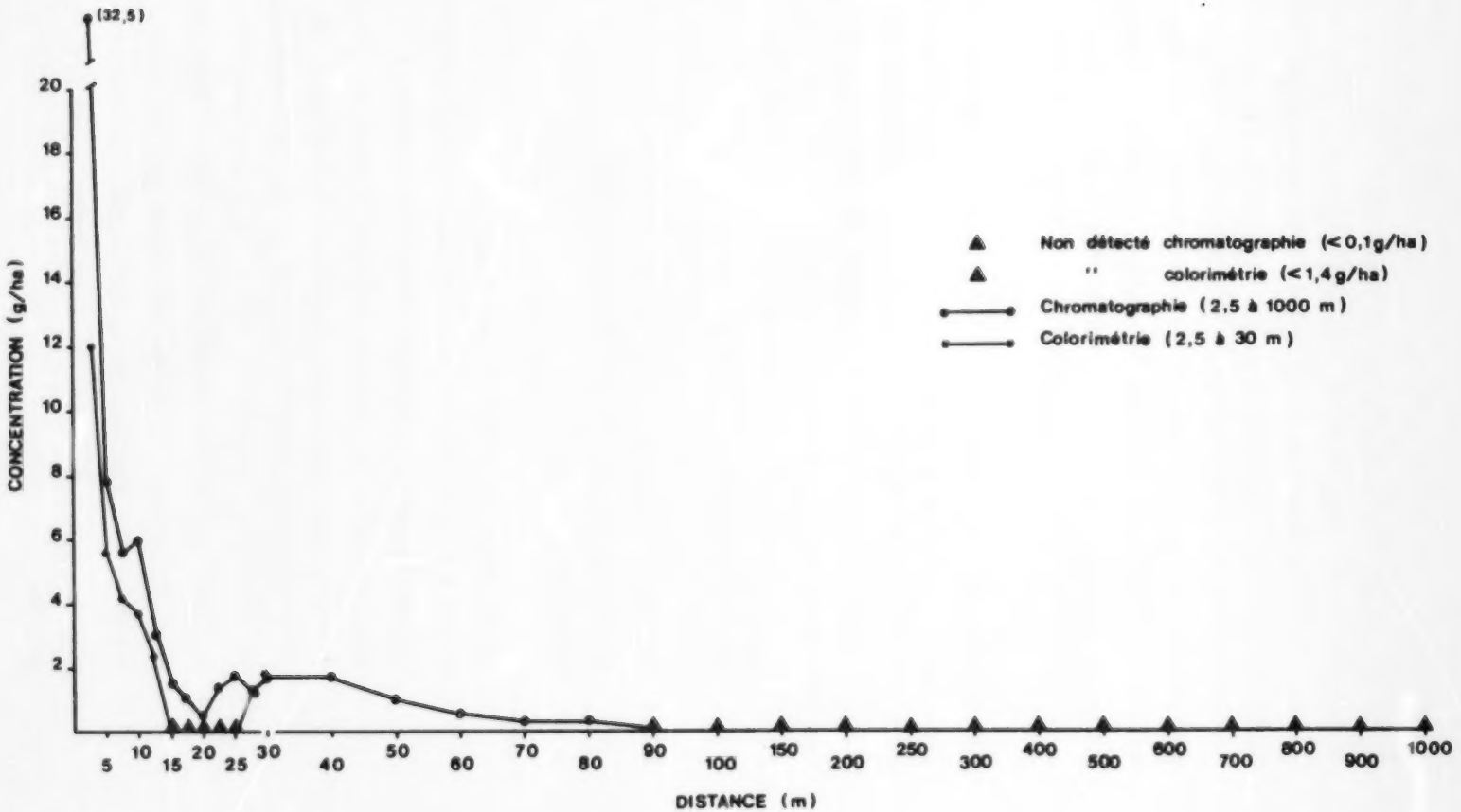


Figure 7: Concentrations détectées (g/ha) à l'extérieur de l'aire traitée dans le secteur de Trinité-des-Monts en 1986

6.3 Étude de la corrélation entre l'analyse par colorimétrie et l'analyse par chromatographie

Comme on peut le remarquer dans le tableau 1, les valeurs obtenues par colorimétrie sont toujours inférieures aux valeurs obtenues par analyse chimique. Cependant, une constante se dégage. On note que pour les deux méthodes d'analyse en cause, l'écart entre deux échantillons consécutifs est généralement du même ordre, soit à la hausse ou à la baisse.

Par conséquent, pour connaître s'il existe ou non une relation entre l'analyse par colorimétrie et l'analyse par chromatographie, on a procédé à une étude de la corrélation entre ces deux variables. Rappelons que lorsqu'il existe une relation parfaite entre ces dernières, le coefficient de régression "r" est égal à l'unité. Dans le cas contraire, le coefficient "r" est égal à zéro.

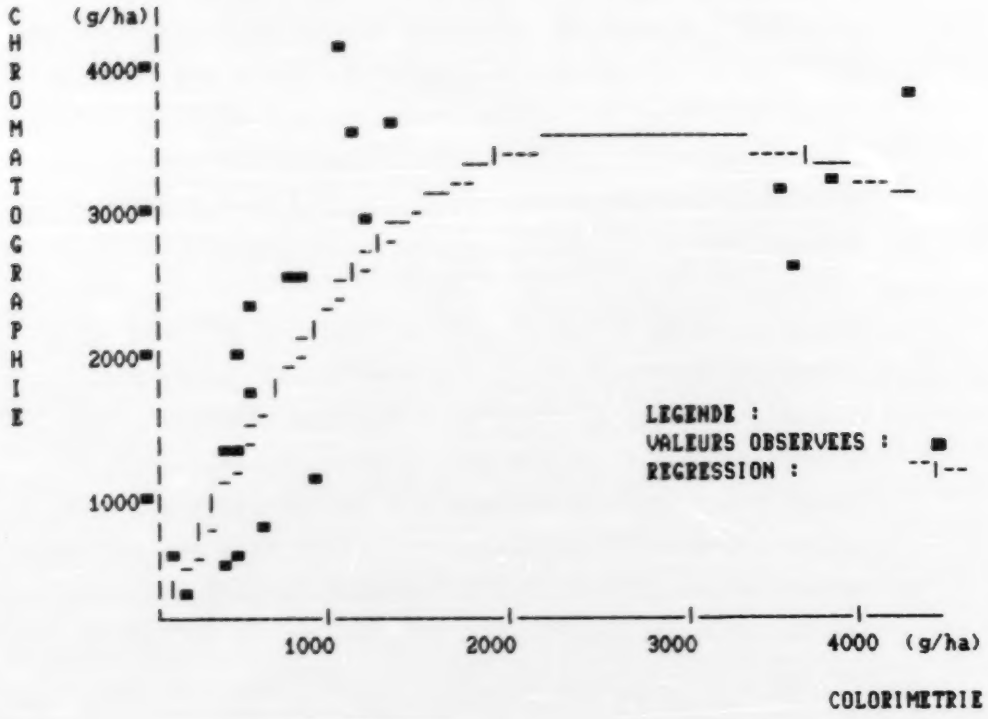
6.3.1 Corrélation entre l'analyse par colorimétrie et l'analyse par chromatographie sous la bande effective (dépôt)

La figure 8 nous montre qu'il existe une corrélation significative entre les données obtenues par colorimétrie et chromatographie. Le coefficient de corrélation "r" est égal à 0,822. Cependant, il faut noter que l'écart-type de l'estimé est important: S(E) = 745,5 grammes/ha. Ceci est particulièrement attribuable à la variation des données de la colorimétrie dans les trois secteurs observés. Par conséquent, il serait inadéquat d'utiliser l'équation obtenue pour déterminer la valeur de l'analyse par chromatographie à partir des données de la colorimétrie. Des tests ultérieurs seront nécessaires pour obtenir une précision plus grande.

FIGURE 8

CORRELATION ENTRE COLORIMETRIE ET CHROMATOGRAPHIE

SOUS LA BANDE EFFECTIVE



$$Y = 1.1842\ X^{1.15812}\ (0.99957)^{X}$$

NOMBRE DE MESURES = 21

COEFFICIENT DE CORRELATION (r) = 0.822

(r) EST SIGNIFICATIF A 99%

ECART-TYPE DE L'ESTIME S(E) = 745.5 g/ha

Peng-Chea Im
SRF

6.3.2 Corrélation entre l'analyse par colorimétrie et l'analyse par chromatographie à l'extérieur de la bande effective (dérive)

La figure 9 montre qu'il existe une corrélation très significative entre les valeurs obtenues par colorimétrie et celles obtenues par chromatographie. Le coefficient de corrélation "r" est égal à 0,979. A cause d'une forte corrélation obtenue dans cette étude, on peut utiliser l'équation de régression correspondante pour déterminer des valeurs de l'analyse par chromatographie à partir des données obtenues par colorimétrie.

Or, le seuil de l'analyse par colorimétrie (minimum détectable) est de l'ordre de 1,4 gramme/ha. Il correspond, d'après le calcul à l'aide de l'équation obtenue, à 3,4 grammes/ha pour l'analyse par chromatographie. Donc, en tenant compte de l'écart-type de l'estimé, soit 5,3 grammes/ha, il faut s'attendre que la valeur de l'analyse chromatographique varie de 0 à 8,7 grammes/ha (± 5,3 grammes par ha) pour une lecture par colorimétrie de 1,4 grammes par ha.

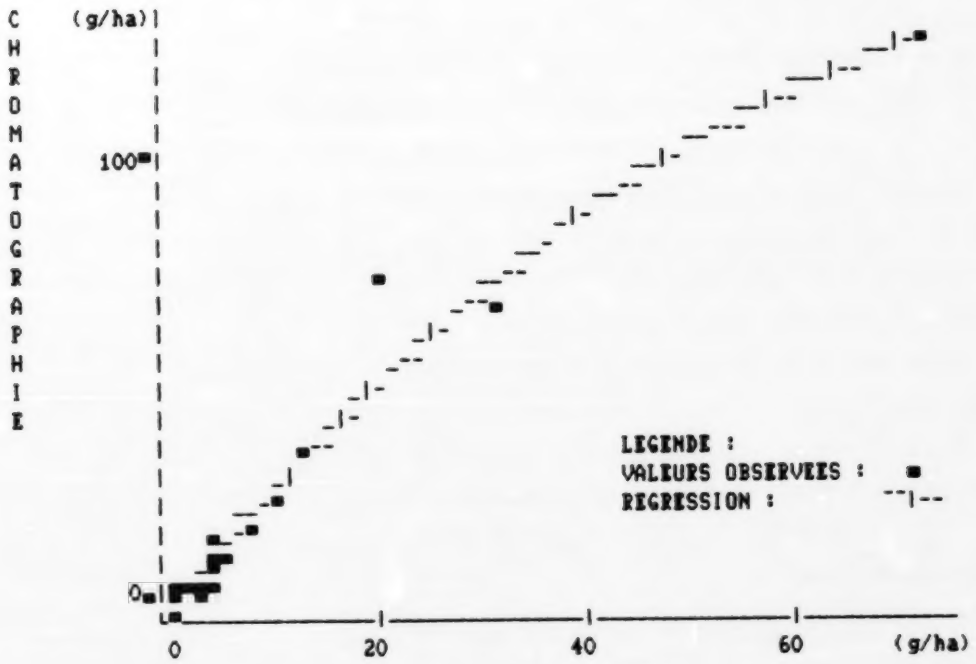
6.4 Comparaison entre le dénombrement des gouttelettes (Kromekote md) et l'analyse par chromatographie

L'étude de la corrélation (figure 10) entre le nombre de gouttelettes et l'analyse chromatographique démontre qu'il existe une faible relation entre ces derniers, le coefficient de régression "r" est de 0,632. On peut donc conclure qu'il serait hasardeux d'évaluer la quantité de produit chimique à partir du nombre de gouttelettes.

FIGURE 9

CORRELATION ENTRE COLORIMETRIE ET CHROMATOGRAPHIE

A L'EXTERIEUR DE LA BANDE EFFECTIVE



$$Y = -0.95976 + 2.70723X - 0.01354X^2$$

NOMBRE DE MESURES = 36

COEFFICIENT DE CORRELATION (r) = 0.979

(r) EST SIGNIFICATIF A 99%

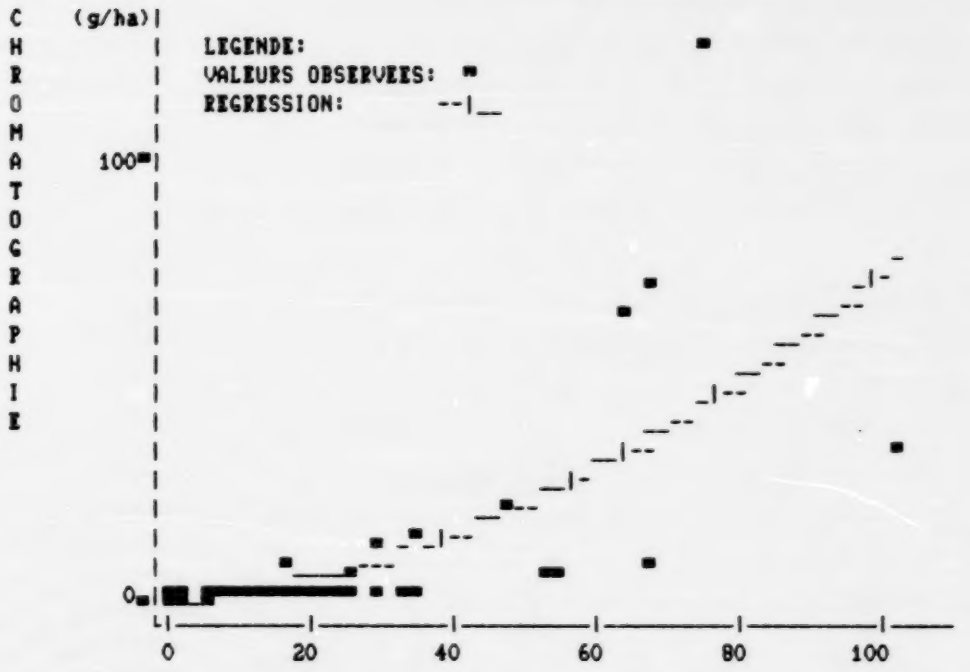
ECART-TYPE DE L'ESTIME S(E) = 5.3 g/ha

Peng-Chea Im

SRF

FIGURE 10

CORRELATION ENTRE LE NOMBRE DE GOUTELETTES ET CHROMATOGRAPHIE



$$Y = -1.5967 + 0.171324X + 0.0057X^2$$

NOMBRE DE MESURES = 84

COEFFICIENT DE CORRELATION (r) = 0.694

(r) EST SIGNIFICATIF A 99%

ECART-TYPE DE L'ESTIME S(E) = 12.4 g/ha

Peng-Chea Im
SRF

6.5 Comparaison des résultats de l'analyse par colorimétrie de 1985 et 1986

6.5.1 Comparaison du dépôt

À l'instar des résultats de 1985, on note une grande variation au niveau du dépôt. On retrouve, dans la majorité des cas, les plus faibles doses en bordure de la bande effective de pulvérisation tandis que les concentrations les plus élevées se situent à environ 5,0 mètres du pulvérisateur. Ce phénomène de vagues au niveau du dépôt a été clairement identifié lors des opérations de 1985 et des recommandations ont été formulées afin d'apporter des modifications au pulvérisateur pour diminuer ce phénomène. Ces recommandations ont fait l'objet d'une expérience en 1986. Notons cependant que la version originale du barillet a été utilisée pour les évaluations du dépôt et dérive de 1986, la version modifiée étant utilisée à titre expérimental sur seulement 16 ha.

On remarque également que pour les essais des cantons Asselin et Rouillard, les résultats montrent qu'environ 50% de la dose pulvérisée (1 495 grammes/ha) a été retrouvée par l'analyse colorimétrique, tandis que cette quantité atteint 160% pour le secteur Trinité des Monts. En 1985, les quantités retrouvées se situaient aux environs de 75% pour les deux essais effectués.

Il existe donc un écart appréciable entre les résultats de 1985 et 1986 quant à la quantité de produit retrouvé, mais l'aspect général de la distribution de ce dernier pour 1985 et 1986 est semblable.

6.5.2 Comparaison de la dérive

Contrairement aux résultats de 1985, on note en 1986 une dérive jusqu'à 30 mètres de la bande effective (30 mètres étant le dernier point échantillonné). En 1985, la dérive n'excédait pas 7,5 mètres. Cette différence est attribuable à deux facteurs, soit la limite de détection et la position des réceptacles.

En effet, la limite de détection pour 1985 était de 11,2 grammes/ha et elle a été abaissée à 1,4 grammes/ha en 1986. Quant à la position des réceptacles, en 1985, les plats de Pétri étaient disposés au sol à l'intérieur d'un corridor d'environ 1 mètre de largeur, libre de compétition. Ainsi, la compétition présente de chaque côté du corridor a pu jouer un rôle d'intercepteur. En 1986, les plats de Pétri étaient placés au-dessus de la compétition éliminant ainsi toutes possibilités d'interception de la dérive.

7. APPRÉCIATION DES MÉTHODES D'ÉVALUATION UTILISÉES

La comparaison entre les méthodes d'évaluation est présentée sous forme de tableau regroupant les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles:

	Colorimétrie	Chromatographie
Avantages:		
	- Méthode simple et accessible.	- Méthode très précise et quantitative pour déceler la présence de produit (seuil de détection de 0,1 g/ha).
	- Peu coûteuse.	
	- Relativement précise pour évaluer la dérive (seuil de détection de 1,4 g/ha).	
Inconvénients:		
	- Méthode non adéquate pour déceler des traces de produit.	- Méthode qui exige du personnel scientifique et des appareils de haute technologie.
	- Nécessite l'ajout de colorant à la bouillie.	- Coût élevé.

Ainsi, dans un cadre expérimental où les quantités de produit doivent être connues plus précisément, la chromatographie s'avère la méthode d'analyse la plus adéquate. Par contre, la méthode par colorimétrie devient attrayante dans un cadre opérationnel où il y aurait nécessité de vérifier le travail de plusieurs intervenants (contracteurs), de façon rapide, peu coûteuse et relativement précise. Toutefois, lorsqu'un faible nombre d'échantillons doit être récolté, il est préférable d'utiliser la chromatographie car la colorimétrie nécessite l'addition de colorant à la bouillie et représente ainsi des coûts supplémentaires.

8. CONCLUSION ET RECOMMANDATION

Le but principal de cette évaluation était d'établir, par analyse chromatographique et colorimétrique, la distribution (dépôt et dérive) du glyphosate lors de pulvérisations effectuées avec "barillet", sous des vitesses de vents se rapprochant de la limite acceptable, soit 8 km/heure.

Malgré le faible échantillonnage sous la bande effective, les données observées montrent que le dépôt, lors d'une pulvérisation avec un barillet modèle OC 20, situé à 1 mètre au-dessus de la hauteur de compétition, est irrégulier. Cette constatation a également été relevée lors d'études précédentes (1985).

De plus, les résultats révélés par l'analyse chromatographique, pour les échantillons situés à l'extérieur de la bande effective (dérive) montrent qu'à 5 mètres de la bande effective, on retrouve moins de 100 grammes/ha; à 17,5 mètres, on retrouve moins de 10 grammes/ha; à 90 mètres, moins de 1 gramme/ha et à 200 mètres, on retrouve les dernières concentrations détectables de glyphosate, soit 0,1 gramme/ha. Dans ce contexte (pulvérisateur barillet, modèle OC20), si on veut éliminer toute contamination possible, une distance de 400 mètres des secteurs à susceptibilité environnementale élevée serait acceptable.

D'autre part, des études de corrélation entre les résultats obtenus par analyse chromatographique et par analyse colorimétrique montrent qu'il existe une relation très significative entre ces deux derniers pour l'évaluation de la dérive. Concernant l'évaluation du dépôt, la relation n'est pas clairement établie à cause du faible nombre et de la variation des données de base. Des travaux ultérieurs seraient nécessaires afin de préciser cette relation. Toutefois, la présente étude permet de recommander l'utilisation de la chromatographie lorsque les quantités de produit doivent être connues précisément, et la colorimétrie dans un cadre opérationnel pour vérifier le travail de plusieurs intervenants (contracteurs).

Dans un contexte de suivi d'opérations ou d'essais d'évaluation du dépôt et de la dérive, il serait indispensable, à l'avenir, de prélever des échantillons de bouillie avant l'opération. Ceux-ci permettraient d'évaluer exactement la quantité d'ingrédient actif dans le mélange et de tracer une courbe de calibration pour les analyses par colorimétrie. Ces outils confirmeraient certaines hypothèses de base, comme le dosage et l'uniformité du produit et du colorant dans la bouillie. Ils pourraient aider à expliquer certains résultats.

Le dénombrement des gouttelettes n'est pas une technique adéquate pour quantifier la dérive du glyphosate, tel qu'utilisé dans ce projet.

BIBLIOGRAPHIE

BÉLANGER, P. et LÉCUYER, H., 1986. Évaluation de la qualité du dépôt durant les pulvérisations de phytocides en 1985. Ministère de l'Énergie et des Ressources, Québec, 29 p.

BERGERON, G., 1985. Évaluation des équations d'étalement des produits utilisés pour l'opération T.B.E., 1985, Québec, Gouvernement du Québec, ministère de l'Énergie et des Ressources, direction de la Conservation, 11 pp.

GUINIVAN, A.R., THOMPSON, P.N. and WHEELER, W.B., 1982. Derivatization and clean-up improvements in determination of residues of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in blueberries. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 65: 35-39.

LAMBERT, M.C., 1986. Manuel d'utilisation des appareils de dénombrement des gouttelettes d'insecticide, Québec, Gouvernement du Québec, ministère de l'Énergie et des Ressources, direction de la Conservation, rapport révisé, 16 pp.

MOYE, H.A.; MILES, C.J. and SCHERER, S.J., 1983. A simplified high-performance liquid chromatographic residue procedure for the determination of glyphosate herbicide and (aminomethyl) phosphonic acid in fruits and vegetables employing postcolumn fluorogenic labeling. J. Agric. Food Chem. 31: 69-72.

Gouvernement du Québec
Ministère de l'Énergie et des Ressources
Service de la régénération forestière